

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-188519

(43)Date of publication of application : 22.07.1997

(51)Int.Cl.

C01G 45/02
H01M 4/50

(21)Application number : 08-016990

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 08.01.1996

(72)Inventor : SUMIDA HIROSHI
INOUE TAKUYA
ENOMOTO KIYOTERU
MURAKAMI HAJIME
INUI MICHIKO
SAKURAI YOSHINOBU

(54) ELECTROLYZED MANGANESE DIOXIDE, ITS PRODUCTION AND MANGANESE DRY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrolyzed manganese dioxide capable of suppressing reactive property of electrolyzed manganese dioxide used as a positive electrode material of a manganese dry cell with electroconductive acetylene black, especially electroconductive acetylene black having 70-250m²/g BET specific surface area and improving initial properties and storing properties, to provide its producing method and to provide a manganese dry cell using the electrolyzed manganese dioxide as a positive electrode active material.

SOLUTION: This electrolyzed manganese dioxide has 1.90-1.96 X-value of MnOx, ≥1.5wt.% content of attached water measured by JIS and ≥3.0wt.% content of bound water eliminating within the range of 120-400° C measured by a gravimetric method. The second objective manganese dry cell is obtained by mixing the electrolyzed manganese dioxide with an electrolysis solution mainly composed of electroconductive acetylene black, preferably electroconductive acetylene black having 70-250m²/g BET specific surface area and zinc chloride or ammonium chloride, and used as a positive electrode mixed agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3590178

[Date of registration] 27.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-188519

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 45/02			C 0 1 G 45/02	
H 0 1 M 4/50			H 0 1 M 4/50	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全7頁)

(21) 出願番号 特願平8-16990

(22) 出願日 平成8年(1996)1月8日

(71) 出願人 000006183
三井金属鉱業株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1008番地

(72) 発明者 隅田 洋
広島県竹原市港町1-8-12

(72) 発明者 井上 卓也
広島県竹原市港町1-8-3

(72) 発明者 榎本 輔照
広島県竹原市竹原町113-5

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解二酸化マンガンおよびその製造方法、並びにマンガン乾電池

(57) 【要約】

【課題】 マンガン乾電池の正極材料に使用されている電解二酸化マンガンと導電性アセチレンブラック、特にBET比表面積70~250m²/gの導電性アセチレンブラックとの反応性を抑制し、初期特性および保存特性を改善し得る電解二酸化マンガンおよびその製造方法、並びに該電解二酸化マンガン正極活物質として用いたマンガン乾電池を提供する。

【解決手段】 MnO₂のX値が1.90~1.96、JIS測定法による付着水含有率が1.5重量%以上、重量法による120~400℃の範囲で脱離する結水含有率が3.0重量%以上である電解二酸化マンガンおよびその製造方法、並びに該電解二酸化マンガンを導電性アセチレンブラック、好ましくはBET比表面積が70~250m²/gの導電性アセチレンブラックと塩化亜鉛もしくは塩化アンモニウムを主体とする電解液と調合し、正極合剤として使用するマンガン乾電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解後の粉末状または塊状電解二酸化マンガンを、中和時または中和後に硫酸と反応するアルカリ性アンモニウム化合物共存下、50～100℃の条件で水溶液中で加熱することを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法。

【請求項2】 請求項1の製造方法によって得られ、 MnO_2 のX値が1.90～1.96、JIS測定法による付着水含有率が1.5重量%以上、重量法による120～400℃の範囲で脱離する結合水含有率が3.0重量%以上であることを特徴とする電解二酸化マンガ

【請求項3】 請求項2に記載の電解二酸化マンガンを導電性アセチレンブラックと塩化亜鉛もしくは塩化アンモニウムを主体とする電解液と調合し、正極合剤として使用するマンガ

【請求項4】 前記導電性アセチレンブラックのBET比表面積が70～250 m^2/g である請求項3に記載のマンガ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特定性状を有する電解二酸化マンガ

【0002】

【従来の技術】 正極活物質として電解二酸化マンガ、負極活物質として亜鉛合金、電解液として塩化亜鉛もしくは塩化アンモニウムを主成分とした水溶液を用いたマンガ

【0003】 このマンガ

【0004】 さらに、近年では、マンガ

【0005】 また、電解二酸化マンガ

【0006】 その他として、電解二酸化マンガ

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、マンガ

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、このよう

【0009】 すなわち、本発明は、電解後の粉末状または塊状電解二酸化マンガ

【0010】 また、本発明は MnO_2 のX値が1.90～1.96、JIS測定法による付着水含有率が1.5重量%以上、重量法による120～400℃の範囲で脱離する結合水含有率が3.0重量%以上であることを特

徴とする電解二酸化マンガンのある。

【0011】さらに、本発明は、上記した電解二酸化マンガンを導電性アセチレンブラック、好ましくはBET比表面積が70～250m²/gの導電性アセチレンブラックと塩化亜鉛もしくは塩化アンモニウムを主体とする電解液と調合し、正極合剤として使用するマンガ乾電池。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。マンガ乾電池の保存後の特性劣化の原因の1つとして正極合剤中の電解二酸化マンガと導電性アセチレンブラックとの反応により二酸化炭素ガスが発生して電池の内圧が上昇し、負極セパレータ、正極合剤間の密着性を低下させるため、反応効率を悪化させると考えられる。

【0013】電池の初期特性を劣化させないためには電解二酸化マンガンの水分（付着水および結合水含有率）が十分に維持され、MnO₂のX値が一定範囲にあることが肝要である。

【0014】このような事実に着目し、上記条件を満足*20

$$\text{MnO}_x + \text{MnO} \rightarrow 2\text{MnO}_2$$

【0017】これら硫酸と反応するアルカリ性アンモニウム化合物としては水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等が挙げられる。アンモニウム化合物もしくはアンモニウムイオン共存下で、大気中での加熱により導電性アセチレンブラックとの反応性を抑制し得る電解二酸化マンガンの製造も可能であるが、この場合は放電特性に重要な因子となる電解二酸化マンガンの水分（付着水および結合水含有率）を維持する必要があるため、加熱中の水蒸気分圧を高く維持する30 必要があり、工業的に多量の電解二酸化マンガンを処理する方法としては設備並びに処理コストが高いので好ましくない。

【0018】すなわち、初期放電特性を維持しつつ、保存特性の劣化を抑制した本発明の電解二酸化マンガ製造条件において、水熱処理温度を50～100℃としたのは、工業的規模にて電解二酸化マンガを製造する場合、50℃未満では処理に要する時間がかかり過ぎ、その温度が100℃超ではエネルギーコストの大幅アップにつながる共に、アンモニウムイオンの水への溶解度40 が低下し蒸発ロスが多くなるため、経済性において現実的ではない。水熱処理温度の条件としては望ましくは80～90℃である。

【0019】このようにして得られた二酸化マンガは、MnO₂のX値が1.90～1.96、JIS測定法による付着水含有率が1.5重量%以上、重量法による120～400℃の範囲で脱離する結合水含有率が3.0重量%以上である。このX値が1.90未満であると初期放電特性が低下する。これは、放電反応に必要なMnO₂自体の含有量が少なく、放電に寄与しないよ50

*する電解二酸化マンガにつき検討を重ねた結果、電解後の二酸化マンガの製品処理工程において、中和時または中和後、硫酸と反応するアルカリ性アンモニウム化合物を添加し、50～100℃の条件下で水溶液中で加熱することにより上記課題を解決できる電解二酸化マンガが製造できることを見出した。以下、水溶液中での加熱を水熱処理という。

【0015】これは電解二酸化マンガ中の各酸化度を持つマンガ酸化物の相互反応により導電性アセチレンブラックと反応し易い、高次のマンガ酸化物が低級酸化物と反応し、放電反応に不必要な両酸化物が除かれて初期電池特性の劣化のない、しかも保存特性の優れた電解二酸化マンガを得ることができたもので、反応機構は明らかではないが、硫酸と反応するアルカリ性アンモニウム化合物が高温状態で電解二酸化マンガ中に存在する硫酸イオンと反応する過程において、以下に示す相互反応を加速する触媒的な役割を果たしているものと考えられる。

【0016】

【化1】

$x + y = 4, x > y$

り低級な酸化物の含有量も多いためであると考えられる。X値が1.96超の場合は高次の酸化物が残留しているため、導電性アセチレンブラックとの反応性の抑制が不充分である。また、付着水含有率が1.5重量%未満、結合水含有率が3.0重量%未満の場合にはいずれも初期放電特性が低下する。

【0020】また、導電性アセチレンブラックのBET比表面積が250m²/gを超えると、初期放電特性は向上するものの、マンガ乾電池の保存後の残存率が劣化し、保存後の放電特性の低下をもたらす。ここで残存率とは製造直後の放電持続時間を100%とした時の保存後の放電持続時間を百分率で表したものである。

【0021】このような特定性状の電解二酸化マンガを導電性アセチレンブラック、特にBET比表面積が70～250m²/gのアセチレンブラックと塩化亜鉛もしくは塩化アンモニウムを主体とする電解液と調合し、正極合剤とすることによって、保存特性と初期放電特性が同時に改善された本発明のマンガ乾電池が得られる。40

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により詳細に説明する。

実施例1

硫酸浴中で電流密度70A/m²、電解液温90℃（一定）、電解液中のマンガ/硫酸のモル比を1.5とした条件で電解析出させた電解二酸化マンガ3kgを粗粉碎したものを90℃、5リットルの熱水で30分洗浄後、デカンテーションし、さらに同量の水で24時間攪拌、洗浄し、再びデカンテーションした。ここで得られ

た電解二酸化マンガンを炭酸アンモニウムにより電解二酸化マンガンのJIS pHが5.5になるよう中和後、90℃、3.2時間水熱処理し、さらに40℃で1時間加熱乾燥し、そして平均粒径が約25μmとなるよう微粉碎して電解二酸化マンガンを得た。

【0023】この電解二酸化マンガンを正極活物質として図1に示すR6マンガンドライ電池を試作した。この電池の20℃初期および45℃、1カ月保存後の300mA連続放電試験（終止電圧0.9V）を行い、結果を表1に示した。同図において、1はZn缶（負極）、2はセパレーター、3は底紙、4は正極合剤、5は上紙、6は炭素棒、7は上蓋、8は封口剤、9は正極キャップをそれぞれ示す。

【0024】ここでR6マンガンドライ電池1個に使用する電解二酸化マンガンを重量を合わせるため正極活物質として用いた電解二酸化マンガンの導電性アセチレンブラックの配合重量比は表1に示す通りであり、電解液は塩化亜鉛30重量%、水70重量%なる比率で作製し、塩化亜鉛は47.6重量%、比重1.53のものを使用した。ここで導電性アセチレンブラックはBET比表面積が70m²/gのものをを用いた。なお、電解二酸化マンガンの導電性アセチレンブラックおよび電解液の配合比は例示であり、電池構造に合わせて適宜調整することが可能である。

【0025】実施例2

硫酸浴中で電流密度50A/m²、電解液温95℃（一定）、電解液中のマンガンの硫酸のモル比を1.5とした条件で電解析出させた電解二酸化マンガンを実施例1と同様な製品処理を行い、かつアルカリ性アンモニウム化合物として水酸化アンモニウムを用い、中和後、90℃、1.2時間水熱処理を行い、さらに40℃で1時間加熱乾燥し、そして平均粒径が約25μmとなるように微粉碎して電解二酸化マンガンを得た。

【0026】この電解二酸化マンガンをを用い、実施例1と同様な方法でR6マンガンドライ電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレンブラックは実施例1と同様のBET比表面積が70m²/gのものをを用いた。

【0027】実施例3

硫酸浴中で電流密度60A/m²、電解液温95℃（一定）、電解液中のマンガンの硫酸のモル比を1.0とした条件で電解析出させた電解二酸化マンガンを実施例1と同様な製品処理を行い、かつアルカリ性アンモニウム化合物として水酸化アンモニウムを用い、中和後、90℃、2.0時間水熱処理を行い、さらに40℃で1時間加熱乾燥し、そして平均粒径が約25μmとなるように微粉碎して電解二酸化マンガンを得た。

【0028】この電解二酸化マンガンをを用い、正極合剤中の電解二酸化マンガンの導電性アセチレンブラックとの配合重量比を除いて実施例1と同様な方法でR6マン

ガン乾電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレンブラックは実施例1と同様のBET比表面積が60m²/gのものをを用いた。

【0029】実施例4

実施例3と同様な水熱処理および製品処理を行い、電解二酸化マンガンを得た。この電解二酸化マンガンをを用い、実施例1と同様な方法でR6マンガンドライ電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレンブラックはBET比表面積が70m²/gのものをを用いた。

【0030】実施例5

実施例3と同様な水熱処理および製品処理を行い、電解二酸化マンガンを得た。この電解二酸化マンガンをを用い、正極合剤中の電解二酸化マンガンの導電性アセチレンブラックとの配合重量比を除いて実施例1と同様な方法でR6マンガンドライ電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレンブラックはBET比表面積が130m²/gのものをを用いた。

【0031】実施例6

実施例3と同様な水熱処理および製品処理を行い、電解二酸化マンガンを得た。この電解二酸化マンガンをを用い、正極合剤中の電解二酸化マンガンの導電性アセチレンブラックとの配合重量比を除いて実施例1と同様な方法でR6マンガンドライ電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレンブラックはBET比表面積が200m²/gのものをを用いた。

【0032】実施例7

実施例3と同様な水熱処理および製品処理を行い、電解二酸化マンガンを得た。この電解二酸化マンガンをを用い、正極合剤中の電解二酸化マンガンの導電性アセチレンブラックとの配合重量比を除いて実施例1と同様な方法でR6マンガンドライ電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレンブラックはBET比表面積が250m²/gのものをを用いた。

【0033】比較例1

硫酸浴中で電流密度50A/m²、電解液温90℃（一定）、電解液中のマンガンの硫酸のモル比を1.5とした条件で電解析出させた電解二酸化マンガンを3kgを水酸化アンモニウムで中和処理を行い、電解二酸化マンガンを得た。

【0034】この電解二酸化マンガンをを用い、正極合剤中の電解二酸化マンガンの導電性アセチレンブラックとの配合重量比を除いて実施例1と同様な方法でR6マンガンドライ電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレンブラックはBET比表面積が60m²/gのものをを用いた。

【0035】比較例2

比較例1と同様な製品処理を行い、電解二酸化マンガンを得た。この電解二酸化マンガンをを用い、正極合剤中の電解二酸化マンガンの導電性アセチレンブラックとの配

合重量比を除いて実施例1と同様な方法でR6マンガ
ン乾電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に示
す。ここで導電性アセチレンブラックはBET比表面積
が $200\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。

【0036】比較例3

アルカリ性アンモニウム化合物として炭酸アンモニウム
を用い、空气中、 180°C 、4時間加熱処理を施し、他
は実施例1と同様な製品処理を行い電解二酸化マンガ
ンを得た。

【0037】この電解二酸化マンガンをを用い、正極合剤 10
中の電解二酸化マンガんと導電性アセチレンブラックと
の配合重量比を除いて実施例1と同様な方法でR6マン
ガン乾電池を試作し、放電試験を行った。結果を表1に
示す。ここで導電性アセチレンブラックはBET比表面
積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いた。

【0038】比較例4

硫酸浴中で電流密度 $70\text{ A}/\text{m}^2$ 、電解液温 90°C （一
定）、電解液中のマンガ／硫酸のモル比を2.0とし
た条件で電解析出させた電解二酸化マンガンを実施例1
と同様な製品処理を行い、かつアルカリ性アンモニウム 20
化合物として水酸化アンモニウムを用い、中和後、 95°C 、
48時間水熱処理を行い、さらに 40°C で1時間加
熱乾燥し、そして平均粒径が約 $25\text{ }\mu\text{m}$ となるように微
粉砕して電解二酸化マンガンを得た。

【0039】この電解二酸化マンガンをを用い、実施例1
と同様な方法でR6マンガ乾電池を試作し、放電試験
を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレン
ブラックはBET比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用い
た。

【0040】比較例5

硫酸浴中で電流密度 $50\text{ A}/\text{m}^2$ 、電解液温 95°C （一
定）、電解液中のマンガ／硫酸のモル比を1.0とし
た条件で電解析出させた電解二酸化マンガンを実施例1
と同様な製品処理を行い、かつアルカリ性アンモニウム
化合物として水酸化アンモニウムを用い、中和後、 40°C 、
48時間水熱処理を行い、さらに 40°C で1時間加
熱乾燥し、そして平均粒径が約 $25\text{ }\mu\text{m}$ となるように微
粉砕して電解二酸化マンガンを得た。

【0041】この電解二酸化マンガンをを用い、実施例1
と同様な方法でR6マンガ乾電池を試作し、放電試験
を行った。結果を表1に示す。ここで導電性アセチレン
ブラックは実施例1と同様のBET比表面積が 70 m^2
/gのものをを用いた。

【0042】次に、各サンプルを用いたガス発生量調査
試験は、正極合剤を 45°C に保った深めの容器内に、図
2に示すようなガス発生測定用ガラスセルに正極合剤5
gを投入後、さらに電解液5ミリリットルを注入した
後、流動パラフィンをガラスセルに充填させたものを浸
漬し、1週間ガス発生量の測定を行った。なお、図2に
おいて、10はマイクロビペット、11は流動パラフィ
ン、12は正極合剤、13は発生ガス、14は恒温水
槽、15は温水（ 45°C 一定）をそれぞれ示す。

【0043】また、正極合剤は先に述べたR6マンガ
ン乾電池製造時と同様な方法で作製し、電解液、導電性ア
セチレンブラックも同様なものを使用した。各々のサン
プルのガス発生量は、R6マンガ乾電池放電試験結果
と共に表1に示す。同様に各サンプルの水分と MnO_2
のX値の分析結果も表1に示した。

【0044】

30 【表1】

実施例・ 比較例	MnO ₂ のx値	水分(%)		導電性アセチレンブラ ックの比表面積 (m ² /g)	*1 M:C	300mA連続放電持続時間 (分)		*2 残存率 (%)	*3 ガス発生量 の相対値
		付着水 (RT~107℃)	結合水 (120~400℃)			20℃初期	45℃×1ヶ月 保存		
実施例1	1.90	2.3	3.4	70	7:1	77	65	84	60
実施例2	1.96	2.3	3.4	70	7:1	78	65	83	82
実施例3	1.93	2.3	3.4	60	6:1	72	63	88	66
実施例4	1.93	2.3	3.4	70	7:1	79	58	73	69
実施例5	1.93	2.3	3.4	130	10:1	81	57	70	72
実施例6	1.93	2.3	3.4	200	11:1	82	53	65	75
実施例7	1.93	2.3	3.4	250	12:1	84	51	61	80
比較例1	1.97	2.3	3.4	60	6:1	74	46	62	100
比較例2	1.97	2.3	3.4	200	11:1	83	35	42	125
比較例3	1.97	0.7	2.9	130	10:1	60	32	64	130
比較例4	1.89	2.3	3.0	70	7:1	51	46	90	43
比較例5	1.97	2.3	3.4	70	7:1	74	47	63	80

- *1: 正極合剤中の電解二酸化マンガ (M) と導電性アセチレンブラック (C) の配合重量比とする。
 *2: 製造直後の放電持続時間を100とした時の45℃1ヶ月保存後の放電持続時間を残存(%)とする。
 *3: 45℃、1週間後のガス発生量で、比較例1を100とした指数表示とする。

【0045】この表1の結果から明らかなように、実施例1~2、4および比較例4~5よりMnO₂のx値が1.90未満では20℃初期(製造直後)の放電特性が低下し、1.96超では45℃、1ヶ月後の放電特性および残存率が低下していることが判る。

【0046】次に、実施例3~7および比較例1の比較より次のことが判る。すなわち、導電性アセチレンブラックのBET比表面積が60m²/gを用いた実施例3は比較例1と比較して初期特性は若干低下するものの、保存特性の向上は図れた。次に、導電性アセチレンブラックのBET比表面積が70~250m²/gの範囲を用いた実施例4~7は比較例1と比較して初期特性および保存特性が良好な結果が得られた。従って、初期特性および保存特性共向上するには導電性アセチレンブラックの比表面積は70~250m²/gであることが望ましい。

【0047】比較例2より従来から使用されている電解二酸化マンガにおいて、アセチレンブラックのBET比表面積が200m²/gでは、初期の放電特性は向上するものの、残存率、保存特性共に著しい劣化を示すことが判る。

【0048】比較例3ではマンガ乾電池の放電特性上極めて重要な付着水が0.7重量%、結合水が2.9重量%と低いので、電池特性並びに保存特性共に著しく低下することが判る。

【0049】実施例3と比較例1および実施例6と比較例2により水熱処理によって得られた電解二酸化マンガは従来の電解二酸化マンガと比較して、導電性アセチレンブラックとの反応を抑制し、ガス発生を抑えられることが判る。

【0050】

【発明の効果】本発明による特定性状を有する電解二酸化マンガを正極活物質として導電性アセチレンブラックと共に正極合剤として使用すれば、保存特性の優れたマンガ乾電池を製造することができる。さらにBET比表面積70~250m²/gの導電性アセチレンブラックを使用すれば、保存特性のみならず、初期放電特性も同時に改善されたマンガ乾電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

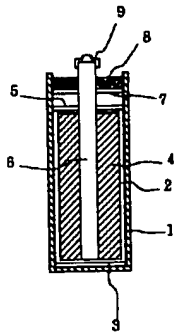
【図1】 実施例および比較例で作製したR6マンガ乾電池の断面図。

【図2】 実施例および比較例で用いたガス発生量測定装置。

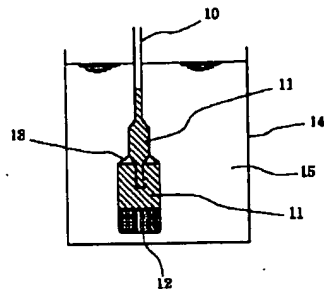
【符号の説明】

1: Zn缶(負極)、2: セパレータ、3: 底紙、4: 正極合剤、5: 上紙、6: 炭素棒、7: 上蓋、8: 封口剤、9: 正極キャップ、10: マイクロビペット、11: 流動パラフィン、12: 正極合剤、13: 発生ガス、14: 恒温水槽、15: 温水(45℃一定)。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 村上 元
大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産
業株式会社内

(72)発明者 乾 美知子
大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産
業株式会社内

(72)発明者 櫻井 芳亘
大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産
業株式会社内

BEST AVAILABLE COPY